

Method and apparatus for determining volatile and decomposable compounds by atomic absorption

Patent Number: US4147434
Publication date: 1979-04-03
Inventor(s): HUBER BERNHARD
Applicant(s):: BODENSEEWERK PERKIN ELMER CO
Requested Patent: DE2640285
Application Number: US19770830817 19770906
Priority Number(s): DE19762640285 19760908
IPC Classification: G01J3/30
EC Classification: G01N21/74
Equivalents:

Abstract

Disclosed is an apparatus and method for using same for atomic absorption determination of volatile, thermally decomposable compounds. The test sample is converted to a gaseous sample in a reaction vessel with an inert gas atmosphere. The gaseous sample in the inert gas is then introduced into a heatable measuring cell arranged in the ray path of an atomic absorption spectrometer. To further assist decomposition, the inert gas is heated prior to entering the measuring cell.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2





(12) Patentschrift

(11) DE 2640285 C2

(51) Int. Cl. 3:

G01N 21/74

DE 2640285 C2

(21) Aktenzeichen: P 26 40 285.7-52
 (22) Anmeldetag: 8. 9. 76
 (43) Offenlegungstag: 9. 3. 78
 (45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 22. 11. 84

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(70) Patentinhaber:

Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co GmbH, 7770
Überlingen, DE

(72) Erfinder:

Huber, Bernhard, 7770 Überlingen, DE

(56) Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-OS 24 10 892
 US-Z.: Analytical Chemistry, Vol. 44, No. 8, Juli 1972,
 S. 1476-1479;
 Analytical Chemistry, Vol. 46, No. 9, August 1974,
 S. 1352-1355;

(54) Vorrichtung zur atomabsorptionspektroskopischen Bestimmung von Elementen

Patentansprüche:

1. Vorrichtung zur atomabsorptionsspektroskopischen Bestimmung von Elementen, die flüchtige, thermisch zersetzbare Verbindungen bilden, enthaltend

- (a) ein verschließbares Reaktionsgefäß zur Aufnahme von vorbereiteter Probenflüssigkeit,
- (b) eine Leitungsverbindung zum Anschluß des Reaktionsgefäßes an eine Inertgasquelle,
- (c) eine Einrichtung zur Zugabe von Reagentien in das Reaktionsgefäß, so daß in dem Reaktionsgefäß aus der Probenflüssigkeit eine gasförmige Meßprobe gebildet wird,
- (d) eine im Strahlengang eines Atomabsorptionspektrometers angeordnete, beheizbare Meßküvette mit einer Probeneingabeöffnung und
- (e) eine von dem Reaktionsgefäß ausgehende, in der Probeneingabeöffnung der Meßküvette mündende Zuleitung.

dadurch gekennzeichnet, daß

- (f) die Zuleitung (16) im Bereich ihres in die Meßküvette (1, 22) mündenden Teils (3) mit mindestens einer Heizwicklung (4, 5, 21) versehen ist, durch welche dieser Bereich auf eine Temperatur aufheizbar ist, bei welcher eine Zersetzung der gasförmigen Meßprobe erfolgt.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- (a) die Zuleitung (16) an dem in die Meßküvette (1) einmündenden Teil (3) eine erste Heizwicklung (4) und eine dieser benachbarte,stromab davon angeordnete zweite Heizwicklung (5) trägt,
- (b) in einer ersten Heizstufe die erste Heizwicklung (4) zusammen mit der Beheizung der Meßküvette (1) zur Aufheizung der Meßküvette (1) und des in die Meßküvette (1) mündenden Teils (3) der Zuleitung (16) auf die Zersetzungstemperatur einschaltbar sind und
- (c) in einer zweiten Heizstufe die zweite Heizwicklung (5) zusammen mit der Beheizung der Meßküvette (1) zur Aufheizung der Meßküvette (1) und des in die Meßküvette mündenden Teils (3) der Zuleitung (16) auf eine Atomisierungstemperatur einschaltbar sind.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuleitung (16) gasdicht aber lösbar mit der Meßküvette (1) verbunden ist.

4. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- (a) die Zuleitung (16) eine temperaturfeste Dosierspitze (6) besitzt,
- (b) die Meßküvette (22) eine daran im Querschnitt angepaßte Probeneingabeöffnung (23) aufweist und
- (c) eine Einrichtung zum Einführen der Dosierspitze (6) in die Probeneingabeöffnung (23) vorgesehen ist.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekenn-

zeichnet, daß

- (a) die Heizwicklung (21) an der Dosierspitze (6) vorgesehen ist und
- (b) die Dosierspitze (6) durch die Heizwicklung (21) auf eine Temperatur von 1000°C aufheizbar ist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Dosierspitze (6) aus Sinterkorund besteht.

7. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß

- (a) die Einrichtung zum Einführen der Dosierspitze (6) eine Stellvorrichtung enthält, mit der die Dosierspitze (6) verbunden ist und die zwischen einer ersten und einer zweiten Stellung beweglich ist,
- (b) in der ersten Stellung die Dosierspitze (6) durch Probeneingabeöffnung (23) in das Innere der Meßküvette (22) hineinragt und
- (c) in der zweiten Stellung die Dosierspitze (6) aus der Probeneingabeöffnung (23) der Meßküvette (22) herausgezogen ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Stellvorrichtung einen Träger (32) für die temperaturfeste Dosierspitze (6) und einen verstellbaren Anschlag (34) zur Begrenzung der Bewegung des Trägers (32) aufweist.

9. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßküvette (22) ein Graphitrohr mit einer Probeneingabeöffnung (23) im Mantel ist.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Beheizung der Zuleitung (16) und der Meßküvette (1; 22) durch eine mit dem Atomabsorptionsspektrometer verbundene Steuereinheit vorprogrammiert steuerbar ist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Beheizung der temperaturfesten Dosierspitze (6), die Betätigung der Stellvorrichtung und die Beheizung der Meßküvette (22) vorprogrammiert derart steuerbar ist, daß die Dosierspitze nur in der ersten Stellung und die Meßküvette (22) nur nach Entfernung der Dosierspitze (6) aufheizbar ist.

50 Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur atomabsorptionsspektroskopischen Bestimmung von Elementen, die flüchtige, thermisch zersetzbare Verbindungen bilden, enthaltend

- (a) ein verschließbares Reaktionsgefäß zur Aufnahme von vorbereiteter Probenflüssigkeit,
- (b) eine Leitungsverbindung zum Anschluß des Reaktionsgefäßes an eine Inertgasquelle,
- (c) eine Einrichtung zur Zugabe von Reagentien in das Reaktionsgefäß, so daß in dem Reaktionsgefäß aus der Probenflüssigkeit eine gasförmige Meßprobe gebildet wird,
- (d) eine im Strahlengang eines Atomabsorptionsspektrometers angeordnete, beheizbare Meßküvette mit einer Probeneingabeöffnung und
- (e) eine von dem Reaktionsgefäß ausgehende, in der Probeneingabeöffnung der Meßküvette mündende Zuleitung.

Es ist für Mikrobestimmung von Arsen nach der Methode der flammenlosen Atomabsorptionsspektroskopie bekannt (vergl. den Aufsatz von R. C. Chu, G. P. Barron, P. A. W. Baumgarner, *Analytical Chemistry*, Band 44, Juli 1972, S. 1476 – 1479, das arsenhaltige Probenmaterial nach Überführung des Arsens in anorganische Arsen(III)-Verbindungen in einem geschlossenen Gefäß so umzusetzen, daß arsenhaltiger Wasserstoff entsteht. Das Reaktionsgefäß ist einerseits an eine Argonquelle und andererseits an eine beheizbare Küvette aus Vycor-Glas angeschlossen. Der arsenhaltige Wasserstoff wird anschließend durch Argon verdrängt und fließt dabei durch die beheizte Meßküvette. Bei den Temperaturen in der Meßküvette zersetzt sich das Arsen unter Bildung von Arsen, dessen Atomabsorption unter den Temperaturbedingungen gemessen werden kann.

Es ist ebenfalls bekannt (Bulletin M-2029 der Firma Beckman Instruments GmbH), daß in ähnlicher Weise auch die Bestimmung der Elemente Antimon, Wismut, Selen, Tellur und anderer möglich ist.

Die vorgenannten Verfahren und die zu ihrer Durchführung angegebenen Vorrichtungen verwenden einen Inertgasstrom, um das die flüchtige, zersetzbare Verbindung enthaltende Gasgemisch in die Meßküvette des Atomabsorptionsspektrometers zu überführen. Dies ist vorteilhaft wegen der besonders geringen Eigenabsorption des Inertgases, hat aber den Nachteil, daß dadurch der Gehalt des strömenden Gases an der zu messenden Substanz weiter verringert wird. Es besteht daher die Gefahr, daß die in der Gasströmung enthaltene flüchtige Verbindung nicht vollständig pyrolysiert wird, so daß nur ein Teil umgesetzt und gemessen wird. Da es sich bei den zu bestimmenden Elementen vorwiegend um solche Elemente handelt, deren Bestimmung auch in Spurenmengen erwünscht ist, wird durch eine solche unvollständige Zersetzung der flüchtigen Verbindungen die Empfindlichkeit der Messung unnötig beeinträchtigt.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Vorrichtungen besteht darin, daß dabei eine Meßküvette aus Vycor-Glas oder Quarz verwendet wird, während gewöhnlich bei der Messung der flammenlosen Atomabsorption Graphitrohre verwendet werden.

Es ist weiterhin ein Zweikammerofen für die flammenlose Atomabsorptionsspektroskopie bekannt (*Analytical Chemistry* Bd. 46, No. 9, August 1974, S. 1352 – 1355), der eine rohrförmige, beheizte, von einem Meßlichtbündel durchsetzte Meßküvette und eine in deren Mittelbereich vorgesehene, mit einem Inneren der Meßküvette in Verbindung stehende Verbrennungskammer aufweist. In der Verbrennungskammer ist eine Platinsschale gehalten, auf welche die Probe aufgebracht wird und welche zur schnellen Verbrennung oder Verdampfung der Probe indirekt beheizbar ist. Die Probenbestandteile werden durch einen Argonstrom in die Meßküvette transportiert. Es geht hier um das Problem, das Trocknen und Veraschen einer Probe so vorzunehmen, daß auch leichtflüchtige Elemente nicht während dieses Vorgangs und vor der eigentlichen Messung verlorengehen. Andererseits kann eine Messung erst nach dem Veraschungsvorgang erfolgen. Bei der bekannten Anordnung erfolgt daher die Trocknung und Veraschung in der gesonderten Verbrennungskammer.

Bei einer Vorrichtung, bei welcher aus der Probe durch Zusatz von Reagentien eine gasförmige Meßprobe erzeugt wird, stellt sich das Problem der Trocknung und Veraschung nicht.

Bei der DE-OS 24 10 892 wird eine Probe auf einem endlosen Band nacheinander durch mehrere, auf unterschiedliche Temperaturen aufgeheizte Öfen geführt, wobei Trocknung, Veraschung und Messung (Atomisierung) voneinander getrennt werden.

Der Erfundung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung der eingangs definierten Art so auszubilden, daß die Wärmeübertragung auf die Gasströmung verbessert wird, so daß die erzeugten flüchtigen Verbindungen der gasförmigen Meßprobe vollständig zersetzt werden.

Erfundungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß

15 (f) die Zuleitung im Bereich ihres in die Meßküvette mündenden Teils mit mindestens einer Heizwicklung versehen ist, durch welche dieser Bereich auf eine Temperatur aufheizbar ist, bei welcher eine Zersetzung der gasförmigen Meßprobe erfolgt.

Auf diese Weise wird die in der Gasströmung enthaltene Verbindung trotz des vergleichsweise großen Wasserstoff- und Inertgasanteils darin vollständig zersetzt, weil die Wärmeübertragung unter günstigeren Bedingungen als in der Meßküvette selbst bewirkt wird. Dadurch wird eine insgesamt erheblich vergrößerte Meßempfindlichkeit erreicht.

Ausgestaltungen der Erfundung sind Gegenstand der Unteransprüche.

20 30 Ausführungsbeispiele der Erfundung sind nachstehend unter Bezugnahme auf die Zeichnungen näher erläutert. Es zeigt

Fig. 1 eine schematische Darstellung eines ersten Ausführungsbeispiels der Erfundung;

Fig. 2 eine Schnittansicht eines Teils des Ausführungsbeispiels nach Fig. 1 in vergrößerter Form;

Fig. 3 eine schematische Ansicht eines zweiten Ausführungsbeispiels der Vorrichtung;

Fig. 4 eine Schnittansicht eines Teils von Fig. 3 in vergrößerter Form;

Fig. 5 eine Schnittansicht eines Teils von Fig. 4 in vergrößerter Form;

Fig. 6 eine Detailansicht der Stellvorrichtung für das in Fig. 4 gezeigte Teil;

Fig. 7 das Ergebnis einer atomabsorptionsspektroskopischen Bestimmung von Arsen mit der Vorrichtung gemäß Fig. 2; und

Fig. 8 das Ergebnis einer atomabsorptionsspektroskopischen Bestimmung von Wismut mit der Vorrichtung nach Fig. 2.

In Fig. 1 ist mit dem Bezugszeichen 10 die gesamte Vorrichtung zur atomabsorptionsspektroskopischen Bestimmung von Elementen, die flüchtige und thermisch zersetzbare Verbindungen bilden, schematisch dargestellt, wobei das Atomabsorptionsspektrometer und alle Einrichtungen zur Auswertung der erhaltenen Meßergebnisse einfachheitshalber weggelassen sind. Diese Vorrichtung besteht aus einem verschließbaren Reaktionsgefäß 14, das einerseits mit einer Leitungsverbindung 15, die eine einstellbare Strömungsdrossel 12 und einen Inertgasanschluß 11 trägt und andererseits mit einer Zuleitung 16 versehen ist, die zu der Meßküvette 1 führt. Die Meßküvette 1 ist, wie durch die strichpunktierter Linie angedeutet ist, im optischen Strahlengang des (nicht gezeigten) Atomabsorptionsspektrometers justiert. Das Reaktionsgefäß 14 ist weiter mit einer nicht dargestellten Einrichtung versehen, mit der dem vorbereiteten Probenmaterial Reagentien unter Inertgas in-

nerhalb des Reaktionsgefäßes 14 zugeführt werden; mit Hilfe dieser Reagentien werden aus dem zu bestimmenden Element die gewünschten flüchtigen, thermisch zersetzbaren Verbindungen erzeugt. Ein ebenfalls nicht dargestellter Rührer innerhalb des Reaktionsgefäßes 14 wird durch den Rührmotor 13 angetrieben.

In Fig. 2 ist der in die Meßküvette 1 einmündende Teil 3 der Zuleitung 16 in vergrößerter Form dargestellt. Dieses Teil 3 der Zuleitung 16 trägt eine erste Heizwicklung 4 und eine zweite, unmittelbar vor der Einmündung in die Meßküvette 1 liegende Heizwicklung 5. Das Teil 3 der Zuleitung 16 ist mit der Meßküvette 1 fest verbunden; beide Teile bestehen aus Quarz. Die Meßküvette 1 ist mit einer Heizwicklung 2 versehen.

Die Heizwicklungen 2, 4 und 5 sind in nicht dargestellter Weise mit der zentralen Steuereinheit des (nicht gezeigten) Atomabsorptionsspektrometers verbunden. Die Stromversorgung der Heizwicklungen 2, 4, 5 kann aber auch über entsprechende Regler von Hand eingeschaltet werden.

Die in Fig. 1 und 2 dargestellte Vorrichtung arbeitet bei der Bestimmung von Arsen wie folgt: Das Probenmaterial wird zunächst in der Weise vorbereitet, daß das darin enthaltene Arsen vollständig in anorganischer Form und in der dreiwertigen Stufe vorliegt. Solche Probenvorbereitungsverfahren sind bekannt (vergl. z. B. R. C. Chu, G. P. Barron, P. A. W. Baumgartner, *Analytical Chemistry* Bd. 44, Juli 1972, S. 1476–1479) und brauchen daher hier nicht im einzelnen abgewandelt zu werden. Die angesäuerte Probenlösung wird in das Reaktionsgefäß 14 gegeben, und die (nicht dargestellte) Einrichtung zur Reagenzzugabe wird mit einer ausreichenden Menge festen Natriumborhydrids versehen. Anschließend wird das verschlossene Reaktionsgefäß 14 über den Inertgasanschluß 11 an eine Quelle für Argon angeschlossen und mittels der einstellbaren Strömungsdrossel 12 ein Argonstrom einer solchen Stärke eingestellt, daß die gesamte Anordnung durch das Inertgas luftfrei gespült wird. Dann wird der Argonstrom mittels der einstellbaren Strömungsdrossel 12 auf einen Wert zurückgestellt, der für die Aufrechterhaltung der Luftfreiheit und für die Durchführung der Analyse ausreichend ist. Anschließend werden die Heizwicklungen 2 und 4 eingeschaltet, wobei im Bereich dieser Heizwicklungen eine Temperatur im Bereich von 500–1000°C erzeugt wird. Danach wird das Natriumborhydrid in die angesäuerte Probenlösung gegeben, und es tritt eine lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, wobei gleichzeitig das in der Probenlösung enthaltene Arsen in Arsinsäure übergeführt wird, das von dem Inertgasstrom mitgenommen wird. Der arsinhaltige Inertgasstrom gelangt in den Bereich der ersten Heizwicklung 4 und erreicht dort eine so hohe Temperatur, daß sich das Arsinsäure zersetzt und sich das freigewordene Arsen im Bereich der zweiten Heizwicklung 5 des Teils 3 der Zuleitung 16 niederschlägt. Etwaige noch weiter mitgerissene und nicht zersetzte Arsinsäureteile werden in der gleichzeitig beheizten Meßküvette 1 niedergeschlagen. Nach Abschluß der Hydridbildung wird die Stromversorgung der ersten Heizwicklung 4 abgeschaltet. Die zweite Heizwicklung 5 wird dann eingeschaltet und gleichzeitig die Stromversorgung der Heizwicklung 2 auf einen Wert gebracht, durch den in der Meßküvette 1 die Atomisierungsrate erreicht wird. Die zweite Heizwicklung und ihre Stromversorgung sind so gewählt, daß im Bereich dieser Heizwicklung innerhalb des Teils 3 der Zuleitung 16 Temperaturen von 1000–1200°C erreicht werden.

Die Temperatur in der Meßküvette 1 beträgt bei dieser Messung vorzugsweise ca. 800°C. Unter diesen Bedingungen verflüchtigt sich das im Bereich der zweiten Heizwicklung 5 des Teils 3 niedergeschlagene Arsen rasch; durch den laufenden Inertgasstrom wird es in die Meßküvette 1 übergeführt, in der dann die Atomabsorption des Arsens bei den bekannten Wellenlängen gemessen wird.

Fig. 3 zeigt eine zweite Ausführungsform der Vorrichtung, bei der solche Teile, die mit Teilen der Fig. 1 identisch sind, gleiche Bezeichnungen erhalten haben. Die insgesamt mit dem Bezeichnung 20 bezeichnete Vorrichtung besteht aus einem Reaktionsgefäß 14, das über eine Leitungsverbindung 15, die eine einstellbare Strömungsdrossel 12 enthält, und den Inertgasanschluß 11 an eine Inertgasquelle angeschlossen ist. Das Reaktionsgefäß 14 ist mit einer (nicht dargestellten) Einrichtung versehen, durch die der in dem Reaktionsgefäß 14 enthaltenen Substanz Reagentien zur Erzeugung der flüchtigen, thermisch zersetzbaren Verbindung aus dem zu bestimmenden Element zugegeben werden. Diese Einrichtung ist so ausgebildet, daß sie in dem verschlossenen Reaktionsgefäß 14 betätigt werden kann und eine Öffnung des Reaktionsgefäßes 14 dazu nicht erforderlich ist. Ein Rührer zur Rührung des Inhaltes des Reaktionsgefäßes 14 wird durch den Rührmotor 13 angetrieben.

Von dem Reaktionsgefäß 14 geht eine Zuleitung 16 aus, die zu dem Graphitrohr 22 eines Atomabsorptionsspektrometers führt. Das Graphitrohr 22 ist, wie durch strichpunktuierte Linien angedeutet, im Strahlengang des Atomabsorptionsspektrometers justiert; das Atomabsorptionsspektrometer selbst und seine Einrichtungen zur Auswertung der Meßergebnisse sind einfachheitsshalber auch in dieser Darstellung weggelassen. Das Graphitrohr 22 trägt in seinem Mantel eine Probeneingabeöffnung 23. Das Teil 3 der Zuleitung 16 trägt eine Heizwicklung 21 und ragt mit seinem offenen Ende in das Innere des Graphitrohrs 22 hinein. Dieses Endteil bildet eine Dosierspitze 6 aus temperaturfestem Material und besteht aus einem Sinterkorund-Rohr, an dessen Außendurchmesser die Probeneingabeöffnung 23 des Graphitrohrs 22 angepaßt ist; die Heizwicklung besteht aus einem Platindraht von 0,2 mm Durchmesser und enthält insgesamt 45 Windungen (Fig. 5). Die Dosierspitze 6 ist über eine flexible Zwischenleitung 7 aus Teflonschlauch mit der Zuleitung 16 verbunden.

Fig. 6 zeigt eine einfache, von Hand betätigbare Stellvorrichtung für die Dosierspitze 6. Die Stellvorrichtung besteht aus einer Trägerplatte 30 mit einem Langloch 31, die in geeigneter Weise an dem Atomabsorptionsspektrometer befestigt ist. In dem Langloch 31 ist ein Träger 32 geführt, der an einem Ende mit der Dosierplatte 6 verbunden ist und am anderen, durch das Langloch 31 hindurchreichenden Ende einen Feststellknopf 33 trägt. Mittels des Feststellknopfes 33 kann der Träger 32 in dem Langloch 31 und damit die Dosierspitze 6 auf und ab bewegt werden. Dabei kann ein gegebenenfalls höhenverstellbarer Anschlag 34 für die Begrenzung der Aufwärtsbewegung der Dosierspitze 6 vorgesehen sein, deren Abwärtsbewegung hier durch das untere Ende des Langlochs 31 begrenzt ist. Es können aber auch zwei verstellbare Begrenzungsschläge vorgesehen werden. Ferner kann die Stellvorrichtung elektrisch, hydraulisch oder in ähnlicher Weise so ausgebildet sein, daß ihre Betätigung über die zentrale Steuereinheit des Atomabsorptionsspektrometers erfolgt und in dieser entsprechend vorprogrammiert ist. Es ist auch ohne

weiteres möglich, die gesamte Zuleitung 16 aus flexiblen Material herzustellen, so daß das Zwischenteil 7 entfallen kann.

Die Anordnung der Dosierspitze 6 in bezug auf das Graphitrohr 22 ist zur Verdeutlichung in Fig. 4 nochmals dargestellt. Darin erkennt man in der oberen Hälfte die Anordnung der Dosierspitze 6 außerhalb des Graphitrohrs 22 und in der unteren Hälfte der Figur die durch die Probeneingabeöffnung 23 in das Graphitrohr 22 hineinragende Dosierplatte 6.

Die vorstehend beschriebene Vorrichtung arbeitet zur Bestimmung von Arsen wie folgt:

Nachdem das Probenmaterial wie vorstehend im Zusammenhang der Vorrichtung entsprechend Fig. 1 beschrieben vorbereitet und in das Reaktionsgefäß 14 eingebracht worden ist und die (nicht dargestellte) Einrichtung zur Zugabe von Reagentien mit Natriumborhydrid beschickt wurde, wird zunächst die gesamte Anordnung durch Anschluß des Inertgasanschlusses 11 an eine Argonquelle und entsprechende Einstellung der Strömungsdroßel 12 mit Inertgas gespült. Dabei befindet sich die Dosierspitze 6 zunächst in der in der oberen Hälfte der Fig. 4 gezeigten Stellung außerhalb des Graphitrohrs 22; gleichzeitig wird die Dosierspitze 6 über die Heizwicklung 21 beheizt. Nach kurzer Zeit wird die Stromversorgung der Heizwicklung 21 unterbrochen und die Dosierspitze 6 durch Betätigung der Stellvorrichtung in das Graphitrohr 22 eingeführt. Nach einer weiteren kurzen Zeit, in der auch das Graphitrohr 22 durch den Argonstrom vollständig luftfrei gespült wird, wird durch Verstellung der einstellbaren Strömungsdroßel 12 der Argonstrom auf einen Wert zurückgenommen, wie er für die Durchführung der weiteren Vorgänge notwendig ist. Es wird dann die Heizwicklung 21 wieder eingeschaltet, wobei in der Dosierspitze 6 eine Temperatur von ca. 1000° erreicht wird. Anschließend erfolgt die Zugabe des Natriumborhydrids im Reaktionsgefäß 14, und das arsinhaltige Gas wird durch den Argonstrom mitgenommen. Innerhalb der von der Heizwicklung 21 beheizten Dosierspitze 6 wird das in dem Gasstrom enthaltene Arsin zersetzt, und das dabei freiwerdende Arsen schlägt sich in dem kalten Graphitrohr 22 nieder. Nach Ablauf der Reaktion im Reaktionsgefäß 14 wird die Dosierspitze 6 aus dem Graphitrohr 22 entfernt, und es kann dann in bekannter Weise das Analysenprogramm des Atomabsorptionsspektrometers ablaufen, wobei das Graphitrohr auf die Atomierungstemperatur erhitzt wird.

In Fig. 7 ist ein Analysenergebnis dargestellt, wie es nach dem vorstehend beschriebenen Arbeitsverfahren für drei verschiedene Proben mit unterschiedlichen Arsengehalten erhalten wird. Die Messungen erfolgten bei einer Wellenlänge von 193,7 nm, die Strömungsgeschwindigkeit des Argons während der Messung betrug 35 ml min⁻¹; die Meßtemperatur innerhalb der Graphitrohrküvette betrug 600°C. Man erkennt, daß in dem untersuchten Bereich trotz des hohen Blindwertes eine gute Linearität des Meßwertes in Abhängigkeit von der Arsenmenge gegeben ist. Die Arsenmengen betrugen in der jeweiligen Probe 5 bzw. 10 bzw. 20 ng, wie in Fig. 7 angegeben ist. Die Empfindlichkeit der Messung ist mindestens um den Faktor 10 höher als die Empfindlichkeit, die mit den bekannten Geräten erzielt wird, wie sich aus dem Vergleich der Signalhöhen unmittelbar ergibt.

In Fig. 8 ist eine entsprechende Meßreihe für die Bestimmung von Wismut dargestellt. Dabei wurde in der gleichen Weise wie bei der Arsenbestimmung verfahren, jedoch betrug die Meßwellenlänge 223 nm. Die

Linearität der Abhängigkeit des Meßwertes von der Menge Wismut in der Probe ist hier nicht so gut ausgeprägt, jedoch sind die Blindwerte vernachlässigbar klein. Die Reproduzierbarkeit der Messung ist ausgezeichnet, wie sich aus den mittleren Abweichungen von 2,65% vom Mittelwert der Messung ergibt. Die Empfindlichkeit der Messung ist außerordentlich hoch; wie sich aus Fig. 8 ableiten läßt, ist die kleinste nachweisbare Menge in der Probe 0,08 ng entsprechend einem Anteil von 0,0032 ppb Wismut in der eingesetzten Probenmenge von 25 ml. Die Messung ist damit um Größenordnungen empfindlicher als Messungen mit den bekannten Vorrichtungen und Arbeitsweisen.

Die vorstehend beschriebenen Verfahren und Vorrichtungen ergeben erhebliche Verbesserungen in der mikroanalytischen Bestimmung beispielsweise solcher Elemente, die flüchtige und thermisch zersetzbare Hydride bilden. Sie sind dadurch besonders vorteilhaft, daß sie ohne weiteres unmittelbar mit einem Atomabsorptionsspektrometer üblicher Bauart kombiniert werden können, wobei auch der selbstdärtige Betrieb der Vorrichtungen ohne weiteres in den programmgesteuerten Verfahrensablauf des Atomabsorptionsspektrometers integriert werden kann. Die zweite Ausführungsform der Vorrichtung ist dadurch besonders vorteilhaft, daß sie im Zusammenhang mit üblicherweise verwendeten Graphitrohren eingesetzt werden kann.

Hierzu 7 Blatt Zeichnungen

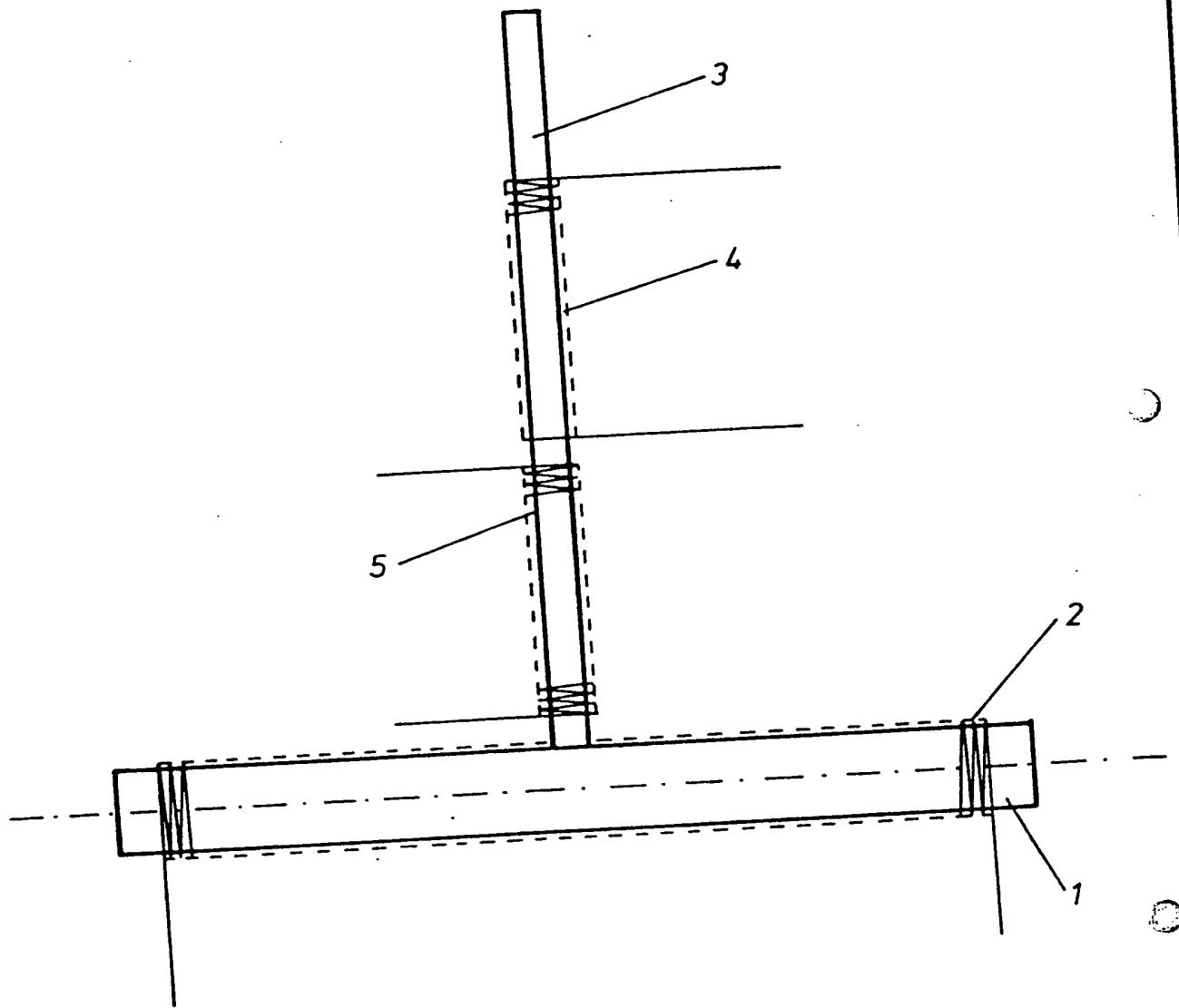


Fig. 2

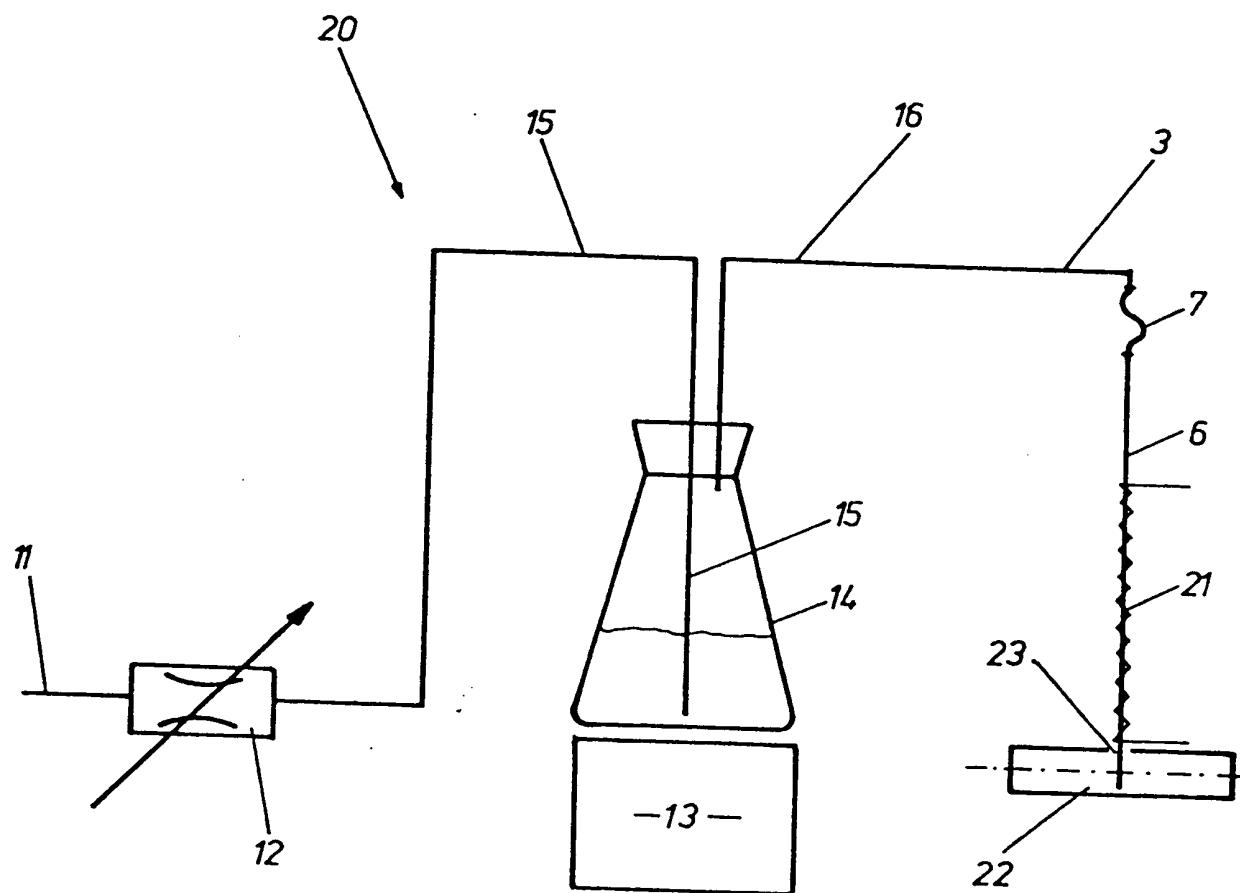


Fig. 3

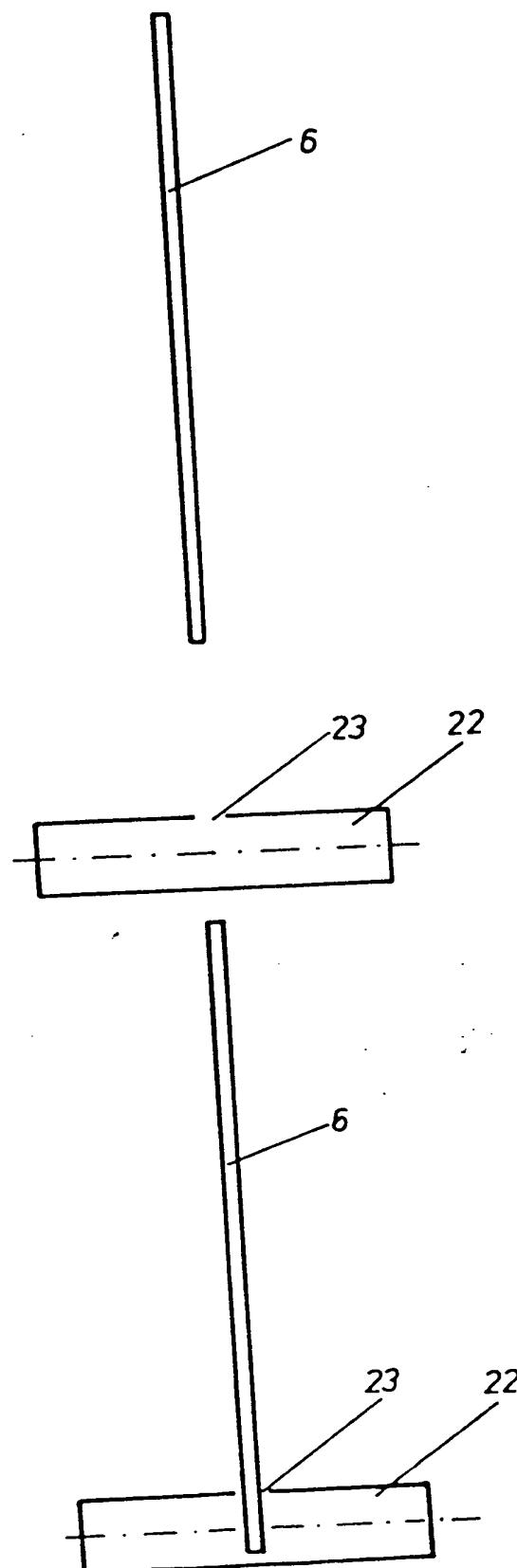


Fig. 4

Fig. 5

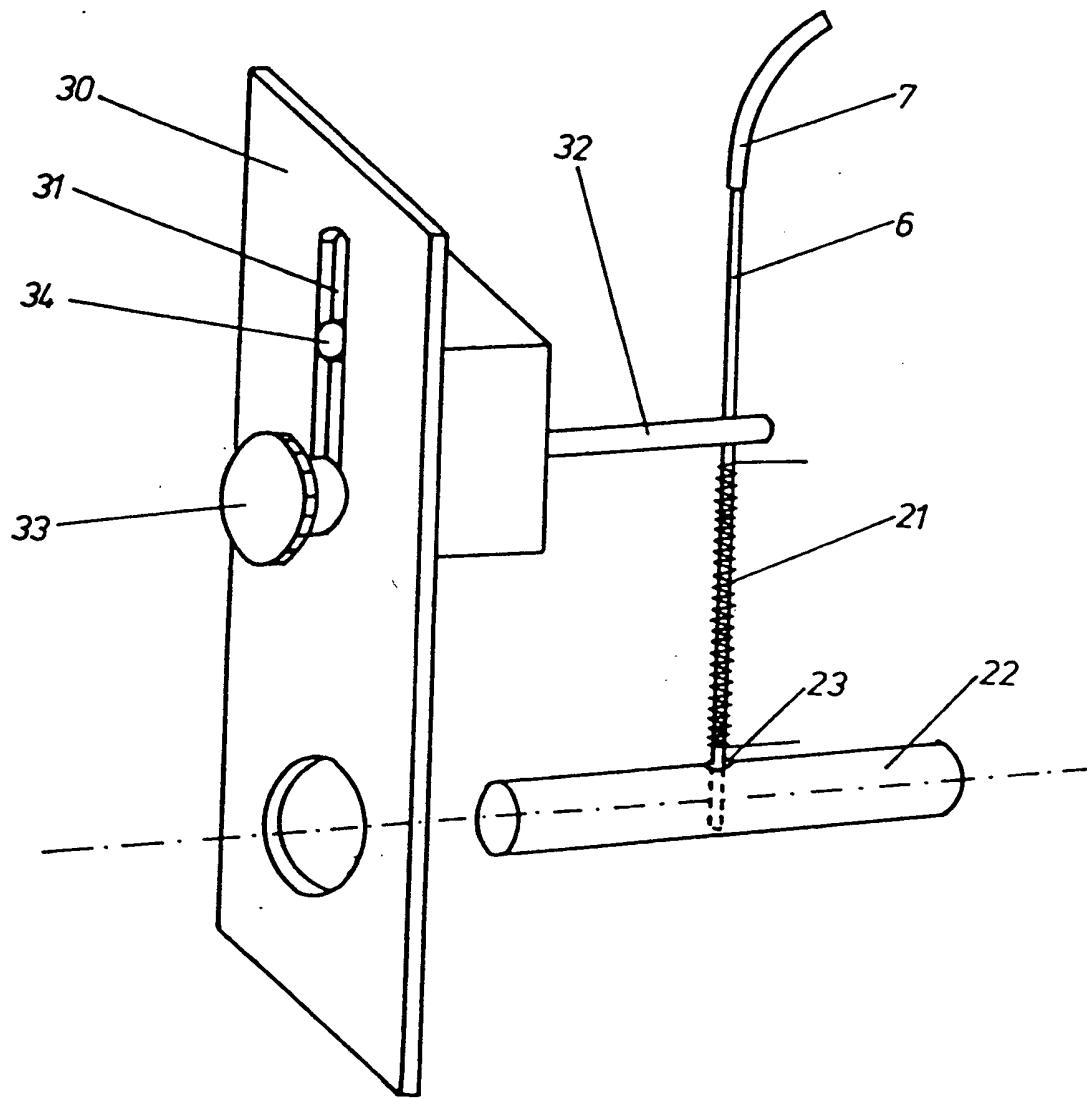


Fig. 6

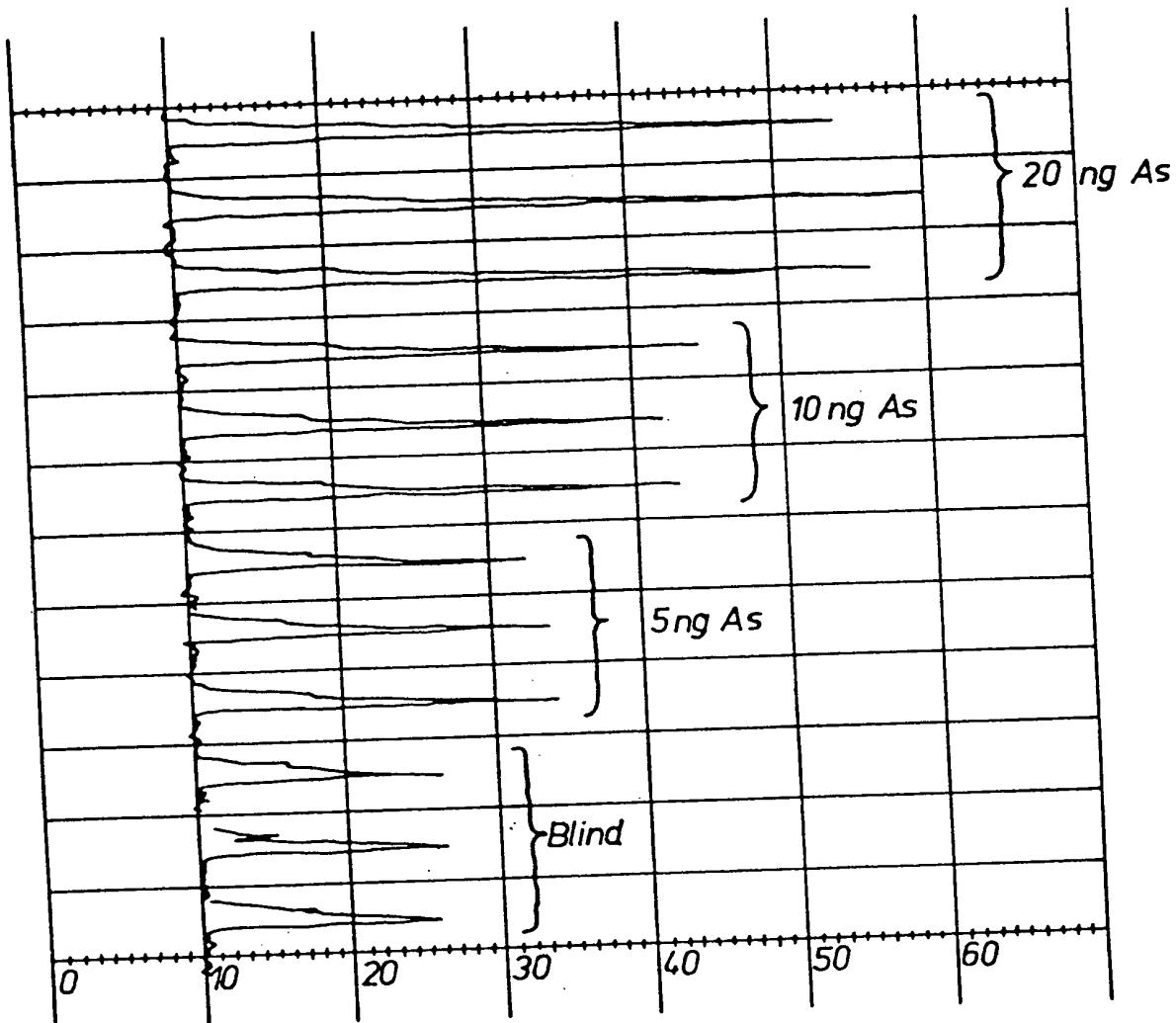


Fig. 7

Nummer: 26 40 285
Int. Cl. 3: G 01 N 21/74
Veröffentlichungstag: 22. November 1984

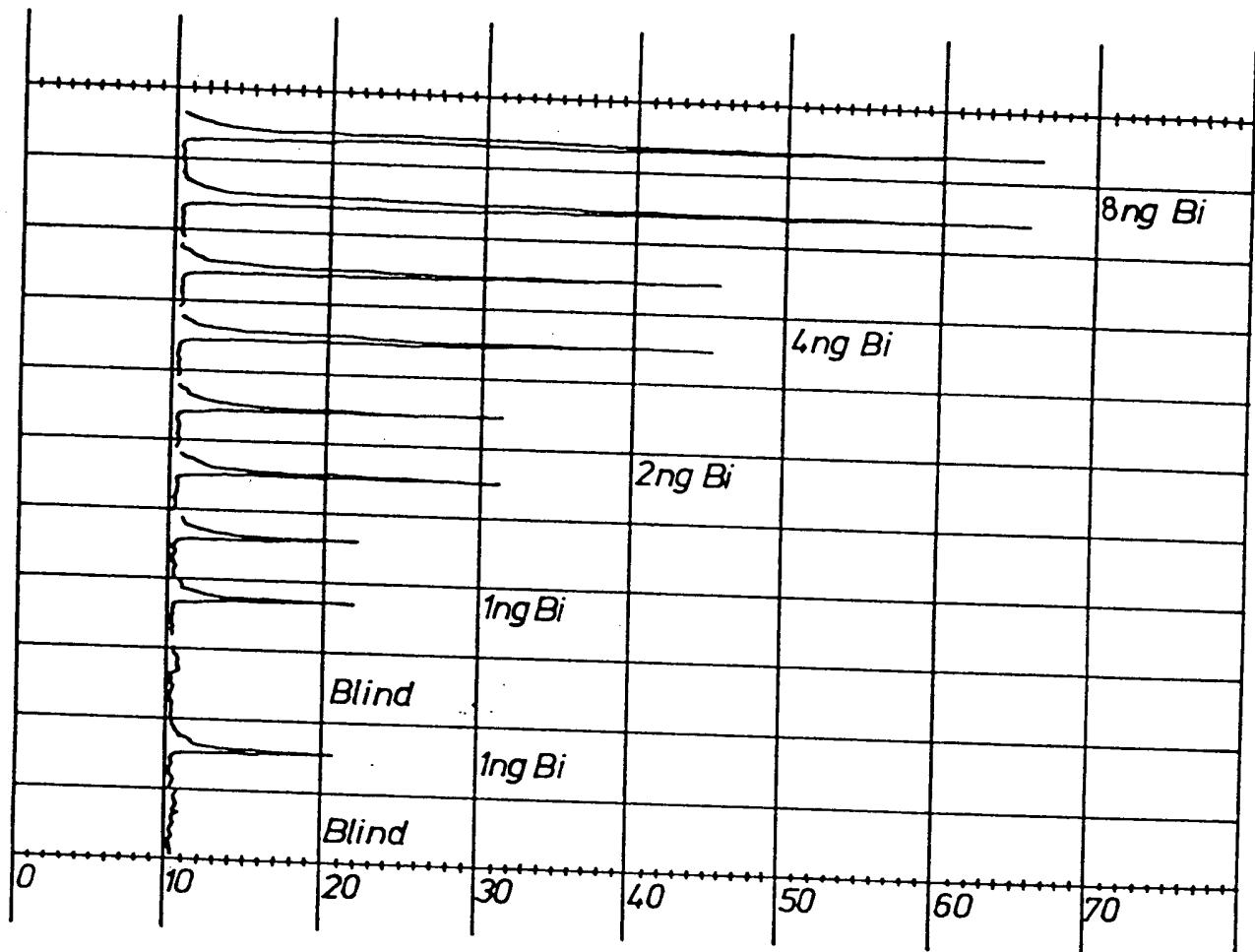


Fig. 8

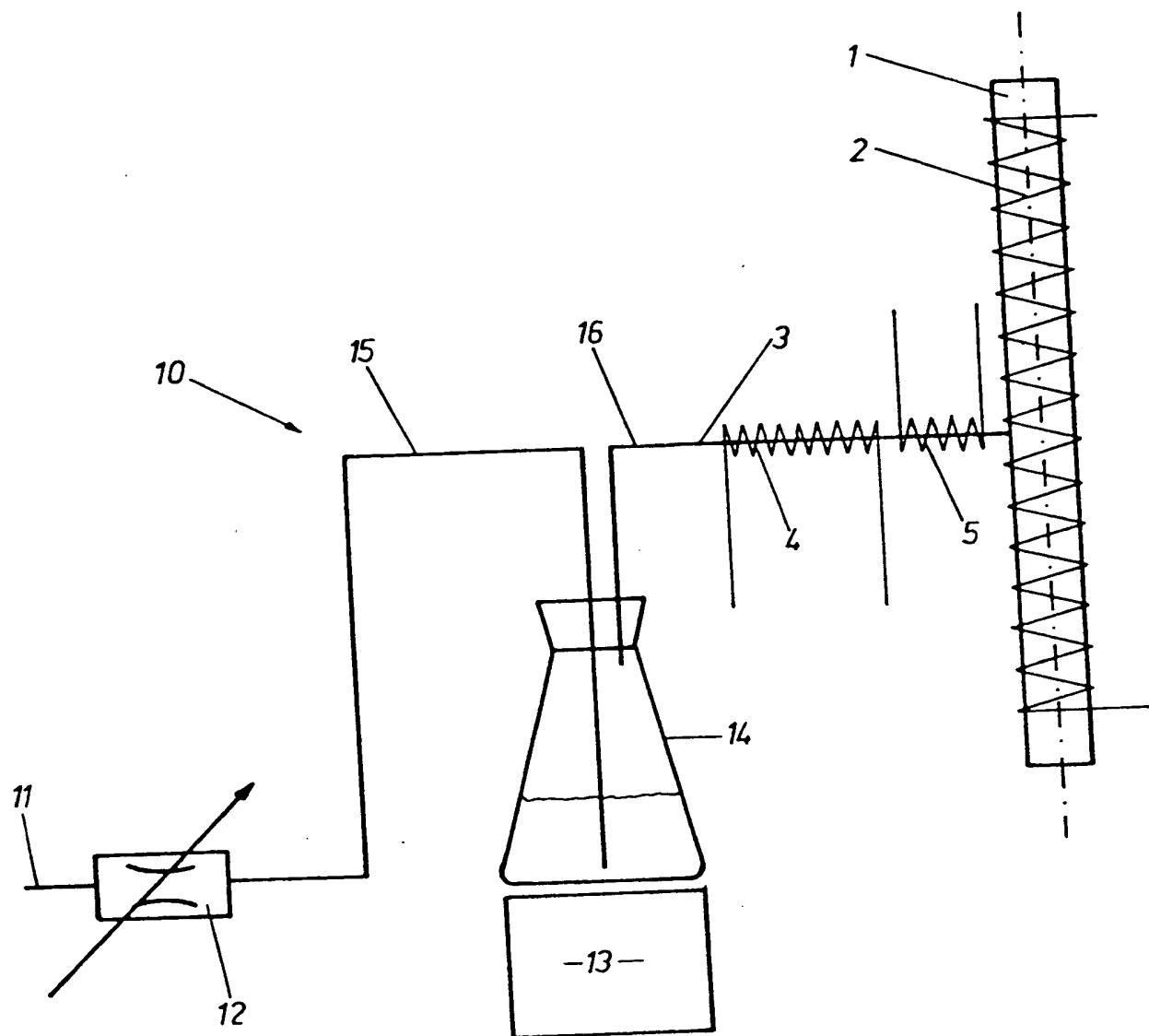


Fig. 1